Ueber

die Einwirkung von saurem schwefligsaurem Kali auf einige Diazoverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in der Naturwissenschaft

unter dem Præsidium

von

Dr. **Rudolph Fittig,**

o. ö. Professor der Chemie an der Universität Tübingen,

vorgelegt von

Peter Römer

aus Barmen.

Tübingen, 1872.

Druck von Heinrich Laupp.

Nachstehende Arbeit wurde angefangen im Laboratorium des verstorbenen H. Prof. Strecker in Würzburg, fortgesetzt und vollendet in demjenigen des H. Prof. Fittig, welchem ich hiermit für Seine freundliche Unterstützung meinen wärmsten Dank ausspreche.

Die beiden ersten und soviel ich darüber in Erfahrung bringen konnte, die einzigen Chemiker, die Diazoverbindungen mit schwefligsauren Alkalien behandelt haben, sind Schmitt und Glutz [1]; diese liessen auf Ortho- und Metadiazophenol [2]) Diazosalicylsäure, Diazotoluol und Dichlordiazophenol genanntes Reagenz einwirken. Genauer beschrieben ist nur die Verbindung, welche bei Anwendung des Metadiazophenols entsteht, und welche die empirische Formel $C_6 H_4 . OHN_2 SO_3K + H_2 O$ besitzt. Der chemische Process hierbei ist wohl derselbe, wie bei der Ueberführung des Chloräthyl in Aethylsulfosäure.

$$C_2 H_5 Cl + K_2 SO_3 = C_2 H_5 SO_3 K + KCl,$$

und dieser Formel entsprechend:

$$C_6 H_4 OHN_2 Cl + KHSO_3 = C_6 H_4 OHN_2 SO_3 H + KCl.$$

Auf Veranlassung des verstorbenen Herrn Prof. Strecker habe ich das Verhalten zweier anderer Diazoverbindungen gegen saures schwefligsaures Alkali studirt, und bin zu Resultaten gekommen, welche nicht ganz mit der vorhin angegebenen Zersetzungsgleichung in Einklang zu bringen sind. —

---

1) Berliner Berichte 1869. S. 51.
2) 1868. S. 67.

Salpetersaures Diazobenzol und saures schwefligsaures Kali.

In eine frisch bereitete concentrirte Lösung von saurem schwefligsaurem Kali wird nach und nach salpetersaures Diazobenzol eingetragen, welches sich mit Leichtigkeit darin unter gleichzeitiger Entwickelung von schwefliger Säure auflöst. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei zuerst weinroth, geht aber bald durch Orange in ein schmutziges Gelb über. Es ist gut das Gefäss, in welchem die Operation ausgeführt wird, kalt zu halten, weil sich sonst ein Theil der so leicht durch Wasser und Wärme zersetzbaren Diazoverbindung in anderer Richtung spaltet. Um die gelöste schweflige Säure zu entfernen, kocht man die Flüssigkeit, filtrirt alsdann von einem harzigen Körper, der sich immer in kleiner Menge bildet, und dessen Quantität mit Erhöhung der Temperatur zunimmt, ab, und lässt erkalten. War die Lösung des schwefligsauren Alkalis concentrirt genug, so erstarrt die ganze Masse zu einem Brei schwach gelb gefärbter Krystalle. Um diese zu reinigen, krystallisirt man so lange aus kochendem Wasser um, bis Chlorbaryum keine Schwefelsäurereaction mehr zeigt, und hat sodann wenig gefärbte, glänzende, dünne Krystallschuppen eines Kalisalzes erhalten, die bei 120° getrocknet 7,8 % Krystallwasser verlieren.

Das bei 120° getrocknete Salz entspricht der Formel $C_6 H_7 N_2 SO_3K$, wie aus folgenden Analysen hervorgeht:

Verbrennung, ausgeführt mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer.

0,389 Gr. Substanz lieferten 0,119 Gr. H_2O und 0,455 Gr. CO_2, entsprechend 3,4 % H und 31,9 % C.

Absolute Stickstoffbestimmung.

0,3495 Gr. Salz gaben 35,5 $Cb^{cm.}$ Stickstoff bei $750{,}5^{mm.}$ Barometerstand und 12^0 C. d. h. 12,05 % N.

Kalium wurden 17,1 %, Schwefel 14,5 % gefunden.

Die gefundenen Zahlen passen recht gut zu den aus oben angegebener Formel berechneten, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

	Berechnet	Gefunden
C_6	31,9	31,9
H_7	3,1	3,4
S_2	14,2	14,5
K	17,2	17,1
N_2	12,4	12,05

Der Krystallwassergehalt entspricht der Formel $C_6\ H_7\ N_2\ SO_3\ K + H_2O$

Gefunden	Verlangt
7,8 %	7,4 %

Die Bildung des Salzes erklärt sich aus folgender Gleichung:

$$C_6\ H_5\ N_2\ NO_3 + 2HKSO_3 + H_2O =$$
$$C_6\ H_7\ N_2\ SO_3\ K + KNO_3 + SO_4\ H_2$$

Die freie Schwefelsäure, die in der Flüssigkeit in bedeutender Menge nachgewiesen werden kann, veranlasst die Entwickelung der schwefligen Säure.

Das Salz ist in kaltem Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, leicht dagegen in siedendem Wasser, woraus es beim Erkalten immer in der oben angege-

benen Form krystallisirt. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche verbrennt es ohne zu verpuffen. Um andere Salze dieser Säure, die ein Kalisalz mit so schönen Eigenschaften liefert, darzustellen, wurde eine Lösung des Kalisalzes mit den entsprechenden Chloriden (Ba, Ca, Sr, Zn) versetzt, um so durch doppelten Austausch zu den gewünschten Verbindungen zu gelangen; allein es wurde nur das Barytsalz und das Natronsalz auf diese Weise gewonnen, andere Salze nach dieser oder nach einer anderen Methode zu bekommen, ist nicht gelungen.

Setzt man zu einer heissen Lösung des Kalisalzes eine berechnete Menge Chlorbaryum, so bleibt, wenn dasselbe ganz rein war, die Flüssigkeit klar und scheidet beim Erkalten das gebildete Barytsalz in schönen, schneeweissen oft $^1/_2$ Zoll langen Nadeln ab, die sich gegen Lösungsmittel dem Kalisalz vollständig analog verhalten. Die Analyse dieses Salzes, bei 130° getrocknet, ergab:

Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegtem metallischem Kupfer.

0,294 Gr. Substanz lieferten 0,08125 Gr. H_2O und 0,307 Gr. CO_2 oder 3,07 % H und 28,4 % C.

Die Barytbestimmung ergab 27 % Ba.

Die Resultate sind also:

	Berechnet	Gefunden
C_{12}	28,2	28,4
H_{14}	2,7	3,07
N_4	—	—
S_2	—	—
O_6	—	—
Ba	26,8	27

Eine Krystallwasserbestimmung zeigte, dass das lufttrockene Salz die Zusammensetzung

$$\left.\begin{matrix} C_6\ H_7\ N_2\ SO_3 \\ C_6\ H_7\ N_2\ SO_3 \end{matrix}\right\rangle Ba + 2\ H_2O$$ hat.

Gefunden	Berechnet
6,8 %	6,6 %

Das Natronsalz ist in Wasser leicht löslich, es wurde erhalten durch genaues Ausfällen des Baryum mit schwefelsaurem Natron aus dem Barytsalze. Die filtrirte Lösung lieferte beim Verdunstenlassen unter dem Exsiccator kleine tafelförmige Krystalle, die dachziegelförmig über einander gelagert sind. Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

$$C_6\ H_7\ N_2\ SO_3\ Na$$

Berechnet	Gefunden
10,9	10,6

Um das Kalk- und Strontiansalz darzustellen, wurde genau verfahren wie bei der Darstellung des Barytsalzes, allein der Austausch der bei diesem Metall so leicht gelingt, wollte bei jenen durchaus nicht stattfinden. Vermischt man eine reine Kalisalzlösung mit einer Lösung von Chlorcalcium oder Chlorstrontium, so resultiren Krystalle, die ihrem äusseren Habitus nach vollständig von denen des Kalisalzes verschieden sind; die Analyse jedoch zeigte, dass neben sehr viel Kalium nur geringe Menge Calcium resp. Strontium vorhanden sind.

Beim Versuche das Bleisalz zu gewinnen, stiess ich auf dieselbe Schwierigkeit, und hier habe ich die erhaltenen Krystalle etwas genauer bestimmt.

Versetzt man eine heisse Kalisalzlösung mit der erforderlichen Menge salpetersauren Blei, so scheiden

sich beim Erkalten hübsche prismatische Krystalle ab, die 4mal aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden, um sicher zu sein, dass kein salpetersaures Blei als Verunreinigung zugegen war. Von den erhaltenen Krystallen wurden einige der best ausgebildetsten ausgesucht, und auf Blei reagirt. Jeder Krystall gab mit Schwefelsäure die betreffende Reaction.

Beim Bestimmen des Krystallwassers fanden sich 10,93 % vor, also konnte man es mit dem Kalisalz nicht mehr zu thun haben, denn dieses enthält nur 7,4 % H_2O.

Eine Bleibestimmung ergab 2,05 % Pb, während das Salz der Formel $\left.\begin{matrix} C_6\ H_7\ N_2\ SO_3 \\ C_6\ H_7\ N_2\ SO_3 \end{matrix}\right\rangle$ Pb 35,6 % Pb verlangt.

Das übrige Metall der Verbindung war Kalium.

Wie hier das Blei in der Verbindung enthalten ist, ist nicht klar; an eine Verunreinigung ist bei dem oftmaligen Umkrystallisiren nicht wohl zu denken.

Ein ganz eigenthümliches Verhalten zeigt die neue Säure gegen Silberlösung. Setzt man zu einer heissen concentrirten Lösung des Kalisalzes salpetersaures Silber, so scheidet sich momentan weisses, pulverförmiges, metallisches Silber aus, während die Flüssigkeit sich gelb färbt. Fährt man mit dem Zusatz von Silberlösung fort und hält die Lösung heiss, so findet bald eine bedeutende Entwickelung von Stickgas statt, und die Ausscheidung von Silber aus der stark sauren Flüssigkeit wird noch massenhafter. Filtrirt man, nachdem die Gasentwicklung zu Ende ist, von dem Silber ab, und dampft recht vorsichtig ein, so erhält man oft, nicht

immer, rothbraune Krystalle eines Silbersalzes; wofür die Analyse folgende Resultate ergab:

I. Verbrennung

0,3705 Gr. Substanz ergaben 0,0685 Gr. H_2O und 0,340 Gr. CO_2, entsprechend 2,05 % H und 25,02 % C.

II. Verbrennung

0,3575 G. Substanz ergaben 0,0745 Gr. H_2O und 0,330 Gr. CO_2, entsprechend 2,3 % H und 25,2 % C.

Stickstoff wurden 4,9 % gefunden. Die Silberbestimmung wurde durch einen Unfall bei der Analyse etwas ungenau. Berechnet man aus diesen Angaben eine Formel, so erhält man annähernd $C_6 H_6 N SO_3 Ag$, oder was dasselbe ist, die empirische Formel des sulfanilsauren Silbers.

	Berechnet	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C_6	25,7	25,02	25,2	—	—
H_6	2,1	2,05	2,4	—	—
N	5,0	—	—	4,9	—
S	11,4	—	—	—	—
O_3	—	—	—	—	—
Ag	38,5	—	—	—	34,3

Dass man es aber hier nicht mit sulfanilsaurem Silber, oder dem Silbersalze einer der beiden anderen Amidobenzolsulfosäuren zu thun hat, geht klar aus den Eigenschaften des Salzes hervor.

Beim Trocknen im Dampfbade zersetzt sich dasselbe vollständig, beim schwachen Erhitzen auf dem Platinbleche verpufft es, beim Versuche dasselbe aus Wasser umzukrystallisiren, scheidet sich metallisches

Silber aus, und die Lösung enthält Schwefelsäure. Da nun ausser den drei isomeren Amidobenzolsulfosäuren noch eine vierte Säure der Formel $C_6 H_6 N SO_3H$ möglich ist, nämlich diejenige, welcher die Constitutionsformel $C_6 H_5 NH . SO_3H$ zukommt, deren Ammoniaksalz Hilkenkamp [1]) durch Reduction von Nitrobenzol mit schwefligsaurem Ammoniak erhalten hat, so hielt ich es nicht für unmöglich, dass das oben besprochene Silbersalz vielleicht diese Phenylsulfaminsäure enthalte. Die leichte Zersetzbarkeit des Salzes rechtfertigt jedenfalls diese Ansicht.

Um nun Klarheit über diese Sache zu bekommen, versuchte ich die Phenylsulfaminsäure, von Hilkenkamp Thiobenzolsäure genannt, auf eine andere Art darzustellen, um, wenn es gelang dieselbe zu erhalten, durch Vergleich der betreffenden Salze die Constitution der Säure des Silbersalzes festzustellen.

Ich gieng hierbei auf Rath des Herrn Prof. Fittig vom Anilin und vom Sulfuryloxychlorid aus, welche Körper beim Zusammenkommen sich vielleicht nach folgender Gleichung zersetzten:

$$C_6 H_5 NH_2 + SO_2 \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix} = C_6 H_5 NH SO_3H + HCl.$$

Einwirkung von Sulfuryloxychlorid auf Anilin.

In einem geräumigen Kolben, welcher in einer Kältemischung stand, liess ich auf 2 Molecüle Anilin 1 Molecül Schwefelsäureoxychlorid einwirken, und zwar

1) Organische Chemie v. Kekulé III. Band S. 172.

so, dass in das kaltgehaltene Anilin langsam vermittelst eines Tropftrichters das Chlorid einfloss. Die Reaction ist ausserordentlich lebhaft, die ganze Masse im Kolben wird bald fest, so dass nicht alles Sulfuryloxychlorid zur Einwirkung kommt. Der grünblaue Kolbeninhalt wurde nun mit Eiswasser behandelt, worin sich derselbe fast vollständig und leicht löst. Die filtrirte wenig gefärbte Flüssigkeit wurde nun mit kohlensaurem Blei und Bleioxyd neutralisirt, aber obgleich sich basische Salze gebildet hatten, musste doch 3 Tage lang mit Bleioxyd digerirt werden, bis neutrale Reaction eintrat. Von den basischen Salzen wurde die Lösung durch Einleiten von Kohlensäure befreit, bis kein Niederschlag mehr entstand, abfiltrirt und eingedampft. Die sehr concentrirte und vorher nochmals filtrirte Flüssigkeit schied nach und nach gelbliche Krystallmassen aus, die sich leicht als ein Gemenge von zwei verschiedenen Körpern zu erkennen gaben. Die einen Krystalle waren harte und wohl ausgebildete Prismen, die anderen dagegen undeutlich krystallinisch und in Wasser leichter löslich als die Prismen. Durch Auslesen liessen sich diese leicht von der übrigen Krystallmasse trennen, und so wurden beide Producte isolirt und für sich weiter untersucht.

Die prismatischen Krystalle wurden durch Schwefelwasserstoff in heisser wässriger Lösung zersetzt; die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit schied beim Erkalten Krystalle einer Säure aus, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter dagegen in kochendem waren.

Von einer Untersuchung über Diazobenzolsulfosäure, die nachher genauer beschrieben werden soll, stand mir

noch etwas Sulfanilsäure [1]) zu Gebote, die aus Anilin und rauchender Schwefelsäure bereitet war. Beim Vergleich der beiden Säuren ergab sich vollständige Uebereinstimmung der physicalischen und chemischen Eigenschaften.

Schmitt [2]) führt eine Reaction der Sulfanilsäure in wässriger Lösung mit Brom an; setzt man zu einer Lösung der Säure Brom, so bildet sich in Wasser unlösliches Tribromanilin. Ein Versuch, ausgeführt mit der Säure, erhalten durch Einwirkung von Sulfuryloxychlorid auf Anilin, zeigte genau dasselbe Verhalten.

Auch das Bleisalz der beiden Säuren zeigte, dass hier wirklich die Sulfanilsäure (1.4) gebildet worden war.

Da die Salze der Sulfanilsäure [3]) bis jetzt nur ziemlich unvollkommen beschrieben sind, so erlaube ich mir hier einige Angaben über dieselben zu machen.

Das sulfanilsaure Blei krystallisirt in grossen wasserfreien Prismen, die ohne Zersetzung auf 190° erhitzt werden können. Die Krystalle sind undurchsichtig und schwach gelb gefärbt.

Das sulfanilsaure Baryum krystallisirt aus warmer concentrirter Lösung in feinen glänzenden Nadeln, die 4 Mol. Krystallwasser enthalten. Lässt man dagegen eine Lösung des Baryumsalzes langsam an der Luft verdunsten, so entstehen schöne durchsichtige Säulen, die oft 1 $\square^{mm}$ Querschnitt haben.

Beide Salze sind in Wasser ziemlich leicht löslich.

---

1) Kekulé III. Band 208.
2) Annalen Chem. Pharm. XLIV. 137.
3) Gmelin, Organische Chemie II. Band 740.

Das Silbersalz bildet kleine, lebhaft glänzende Krystallschuppen, die kein Krystallwasser enthalten, und in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Durch Analysen wurde die Reinheit der Salze constatirt.

Das zweite Product der Einwirkung des Schwefelsäurechlorids auf Anilin wurde in wenig heissem Wasser gelöst; allein hierbei fand stets Zersetzung statt, die Flüssigkeit trübte sich von ausgeschiedenem schwefelsaurem Blei und Krystalle konnten nicht erhalten werden. Ein Theil der Lösung des Bleisalzes wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und mit überschüssigem Aetzkali destillirt. Im Uebergegangenen liess sich leicht Anilin nachweisen, während sich im Destillationsgefäss reichlich Schwefelsäure gebildet hatte.

Es ist nach diesen Versuchen möglich, dass sich die Phenylsulfaminsäure gebildet hat, die aber ihrer Unbeständigkeit wegen nur sehr schwierig dargestellt werden kann. Mit Wasser zersetzt sich dieselbe und ebenso ihre Salze in Anilin und Schwefelsäure

$$C_6 H_5 NH SO_3 H + H_2 O = C_6 H_5 NH_2 + H_2 SO_4.$$

Um jedoch wieder auf die aus der Diazoverbindung entstandene Säure zurückzukommen, so zeigt dieselbe gegen Quecksilber- und Kupfersalze dasselbe Verhalten wie gegen Silbernitrat.

Versetzt man eine heisse Lösung des Kalisalzes mit Quecksilberchlorid, so scheidet sich augenblicklich ein

weisser Niederschlag (Calomel) ab, und die Flüssigkeit färbt sich gelb. Bei Anwendung von salpetersaurem Quecksilberoxydul oder gefälltem Quecksilberoxyd entsteht metallisches Quecksilber.

Um das Kupfersalz der Säure darzustellen, wurde das Barytsalz genau mit Kupfervitriollösung ausgefällt, filtrirt und eingedampft, die Flüssigkeit nahm hierbei eine fast schwarze Farbe an und enthielt das Kupfer nun als Oxydul.

Das Bleisalz, welches zu erhalten von Interesse war, weil sich leicht daraus die freie Säure darstellen liess, wurde auf folgendem Wege zu erhalten versucht.

Aus einer Barytsalzlösung wurde das Baryum durch Schwefelsäure vollständig ausgefällt, die filtrirte Flüssigkeit mit Bleiweiss gesättigt und nach abermaligem Filtriren zur Krystallisation eingedampft. Allein die concentrirte Lösung wollte nach Tage langem Stehen keine Krystalle absetzen, wesshalb sie direct mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde, vom entstandenen Schwefelblei abfiltrirt und abermals concentrirt wurde.

Die freie Säure zersetzt sich hierbei, wenigstens theilweise; es konnte nämlich in der Flüssigkeit Schwefelsäure nachgewiesen werden, während andrerseits dieselbe die Fähigkeit noch hatte, Silberlösung zu reduciren.

Was nun die Constitution dieser mit Diamidobenzolsulfosäure $C_6H_3\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\\SO_3H\end{matrix}\right.$ isomeren Säure anbetrifft, so ist dieselbe durch folgende Zersetzungen wohl klar.

Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure tritt der Schwefel als Schwefelsäure aus, er ist also nicht

direct mit dem Kohlenstoff verbunden, beim Glühen mit Natronkalk entsteht weder Ammoniak noch Anilin. Beim Erwärmen mit Kalilauge oder Barytwasser spaltet sich die Säure glatt in Stickstoff, Benzol und schweflige Säure. Das Benzol wurde durch das gut krystallisirte Paradinitrobenzol identificirt. Schmelzpunkt gefunden 87°, Kekulé und Fittig geben 86° als den richtigen Schmelzpunkt an.

Nimmt man an, dass in den Diazoverbindungen [1]) die zweiwerthige Gruppe — N = N — enthalten ist, welche Ansicht die meisten Chemiker adoptirt haben, dass also dem salpetersauren Diazobenzol die rationelle Formel $C_6 H_5 - N = N - NO_3$ zukommt, so erhält die daraus entstandene neue Säure die Constitutionsformel $C_6 H_5 . NH - NH - SO_3 H$.

Bei der Einwirkung des schwefligsauren Alkalis bildet sich vielleicht zuerst die Verbindung $C_6 H_5 . N = N - SO_3 H$, die also eine analoge Zusammensetzung hätte, wie der Körper den Schmitt und Glutz aus Diazophenol erhalten haben, und der vielleicht desshalb beim Diazophenol beständiger ist, weil die Hydroxylgruppe darin enthalten ist, diese nimmt aber noch zwei Wasserstoffatome auf und verwandelt sich in die beständigere Verbindung

$$C_6 H_5 . NH . NH . SO_3 H.$$

Strecker, der eine vorläufige Notiz [2]) über diese Säure geschrieben hat, giebt derselben eine andere Constitutionsformel. Nach demselben enthält die Mutter-

1) Kekulé Org. Chemie Band II. 717.
2) Berliner Berichte 1871. 786.

substanz, das salpetersaure Diazobenzol, und mit diesem alle Diazoverbindungen die Gruppe $-\underset{\underset{N}{|||}}{N}-$, also ein fünfwerthiges und ein dreiwerthiges Stickstoffatom. Für das salpetersaure Diazobenzol kann man also schreiben:

$$C^6 H^5 - \underset{\underset{N}{|||}}{N} - O . NO^2$$

und die neue Säure erhält die rationelle Formel:

$$C^6 H^5 - \underset{\underset{NH}{||}}{NH} - SO^3K.$$

Der chemische Charakter erklärt sich nach der einen Formel so gut wie nach der anderen.

Dass der Körper aber wirklich die empirische Zusammensetzung $C_6 H_7 N_2 SO_3 K$ hat und nicht etwa zwei Wasserstoffatome weniger enthält, geht unbedingt aus seiner Zersetzung mit Kali hervor. Denn wenn die Säure $C_6 H_5 N_2 SO_3 H$ beim Kochen mit Kali, Stickstoff und Benzol geben soll, so muss der Rest $SO_3 H$ zu Schwefelsäure oxydirt werden, wie aus folgender Formel ersichtlich ist:

$$C_6 H_5 - N = N . SO_3 H + KOH = C_6 H_6 + SO_4 HK + N_2.$$

In der That tritt aber bei der Zersetzung keine Schwefelsäure auf, und der Körper spaltet sich nachstehender Gleichung gemäss:

$$C_6 H_5 . NH . NH . SO_3 K + KOH = C_6 H_6 + N_2 + SO_3 K_2 + H_2O.$$

Diazobenzolsulfosäure und saures schwefligsaures Kali.

Diazobenzolsulfosäure [1]) wurde nach und nach in eine concentrirte Lösung von saurem schwefligsaurem Kali eingetragen; zunächst verhält diese Diazoverbindung sich genau so, wie das salpetersaure Diazobenzol; die Flüssigkeit färbt sich orange, dann gelb und entwickelt reichlich schweflige Säure. Die erkaltete Lösung schied keine Krystalle ab, weil das gebildete Kalisalz sehr leicht löslich im Wasser ist, und nicht vom schwefligsauren Alkali getrennt werden kann. Desshalb wurde die ganze Masse mit überschüssiger Salzsäure versetzt und erwärmt, hierdurch wird die etwa entstandene Säure frei und das schwefligsaure Kali zerstört.

Man kocht so lange bis keine schweflige Säure mehr entweicht, und lässt erkalten; hierbei gesteht die Flüssigkeit zu einem schwach gelb gefärbten Krystallbrei. Die erste Krystallisation ist durch schwefelsaures Kali verunreinigt, kann aber durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht und vollständig davon befreit werden. Man erhält so farblose, stark glänzende Nadeln oder Blättchen die kein Krystallwasser enthalten. Sie lösen sich sehr schwer in kaltem Wasser reichlich in kochendem; die wässrige Lösung reagirt stark sauer und zersetzt mit Leichtigkeit kohlensaure Salze. Beim

1) Annalen Chem. Pharm. XLIV. 144.

Erhitzen auf dem Platinbleche verbrennen die Krystalle, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Die Analyse führte zu der Formel $C_6\ H_8\ N_2\ SO_3$.

Die erhaltenen Resultate bei den Analysen sind folgende:

Verbrennung, ausgeführt mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer;

0,283 Gr. Substanz gaben 0,116 Gr. H_2O und 0,394 Gr. CO_2, entsprechend 4,5% H und 38,0% C.

Schwefelbestimmung:

0,1865 Gr. Substanz lieferten 0,239 Gr. Ba SO^4, entsprechend 17,3% S.

Zusammenstellung

	Berechnet	Gefunden
C_6	38,3	38,0
H_8	4,3	4,5
S	17,0	17,3

Die Säure entsteht nach folgender Gleichung:

$$C_6\ H_4\ N_2\ SO_3 + 2\ HKSO_3 + 2\ H_2O =$$
$$C^6\ H_8\ N_2\ SO_3 + SO_4\ K_2 + SO_4\ H_2.$$

Die sich entwickelnde schweflige Säure verdankt der auftretenden Schwefelsäure ihren Ursprung.

Die Salze dieser Säure lassen sich leicht durch Lösen der entsprechenden kohlensauren Salze in einer wässrigen Lösung derselben darstellen.

Das Natronsalz konnte aus Wasser nicht krystallisirt erhalten werden, aus verdünntem Alkohol dagegen leicht in Form kleiner glänzender Krystallschuppen, die bei 140° getrocknet 12,9% Wasser verloren. Das getrocknete Salz entspricht der Formel

$$C_6\ H_7\ N_2\ SO_3\ Na.$$

Gefunden	Berechnet
10,7% Na	10,9

Das Barytsalz bildet lange, spiessförmige Krystalle, die 5 Molecüle Krystallwasser enthalten und im Wasser leicht löslich sind. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,0965 Gr. Substanz lieferten 0,0445 Gr. Ba SO_4, entsprechend 26,91% Ba.

Gefunden	Verlangt
26,91	26,8

Krystallwasser:

Gefunden	Verlangt
15,0	14,92

Die wasserhaltigen lufttrocknen Krystalle haben demnach die Formel $\left.\begin{matrix} C_6\ H_7\ N_2\ SO_3 \\ C_6\ H_7\ N_2\ SO_3 \end{matrix}\right\}$ Ba + 5 H_2O.

Das Kalksalz ist im Wasser und Alkohol leicht löslich; aus einer alkoholischen Lösung desselben wird es durch Aether in Form kleiner nadelförmiger Krystalle ausgefällt, die unter dem Exsiccator getrocknet der Formel $\left.\begin{matrix} C_6\ H_7\ N_2\ SO_3 \\ C_6\ H_7\ N_2\ SO_3 \end{matrix}\right\}$ Ca entsprechen.

Gefunden wurden bei einer Kalkbestimmung 10% Ca, die angegebene Formel verlangt 9,66%.

Das Bleisalz bildet kleine, sternförmig gruppirte Nadeln, die im lufttrocknen Zustande 2 Molecüle Krystallwasser enthalten, die sie bei 120° verlieren.

Berechnet	Gefunden
5,8% H_2O	5,8%.

Die Analyse der getrockneten Verbindung gab einen Bleigehalt, der mit dem aus der Formel ($C_6\ H_7\ N_2\ SO_3$) 2 Pb berechneten gut genug übereinstimmt.

Berechnet	Gefunden
35,6	35,2

Das Kalisalz dieser Säure konnte nicht in einem für die Analyse passenden Zustande erhalten werden.

Diese Säure verhält sich gegen Silber- Quecksilber und Kupfersalze genau ebenso wie die aus salpetersaurem Diazobenzol erhaltene, ist aber im Uebrigen viel beständiger als wie jene. Man kann die Säure in concentrirter Salpetersäure lösen, ohne dass sie sich zersetzt, erst beim Erwärmen im Wasserbade tritt unter Stickgasentwickelung Zersetzung ein, wobei aber keine freie Schwefelsäure sich nachweisen lässt.

Von der concentrirtesten Kalilauge wird die Säure durchaus nicht angegriffen, erst beim Schmelzen mit festem Aetzkali findet Zerlegung statt, es entweicht Stickgas und Benzol während Phenol und schwefligsaure Kali in der Schmelze bleiben. Um das Benzol nachweisen zu können, wurde in einer Faraday'schen Röhre die Säure mit festem Kali erhitzt, es fand eine lebhafte Gasentwickelung statt und Benzol destillirt über, welches in Paradinitrobenzol übergeführt werden konnte. Das Phenol wurde aus der angesäuerten Lösung der Schmelze mit Aether ausgezogen, und mit Hülfe der Landolt'schen Reaction als Phenol erkannt. Anilin konnte in dem Uebergange auch nicht die Spur nachgewiesen werden. Eine Gleichung für diese Reaction vermag ich bis jetzt nicht zu geben, wäre nur Benzol entstanden, so ist die Zersetzungsformel

$C_6 H_8 N_2 SO_3 + 2 KOH = C_6 H_6 + 2 H_2O + N_2 + K_2 SO_3$

wahrscheinlich; allein das auftretende Phenol macht die Gleichung complicirter.

Durch Erhitzen mit Natronkalk erhält man nicht dieselben Producte als wie beim Schmelzen mit Aetzkali. Es tritt dabei ein Theil des Stickstoff als Anilin und Ammoniak aus. Hier sind die Verhältnisse eben etwas anders, als wie beim Schmelzen mit Kali, die Säure wird gleichsam der trocknen Destillation unterworfen, weil der Natronkalk nicht schmilzt, und wenn man die Säure für sich in einem Röhrchen erhitzt, so tritt in der That reichlich Anilin auf.

Ueber die Constitution dieser Säure bin ich bis jetzt nicht vollständig klar.

Schreibt man für die Diazobenzolsulfosäure [1]) die rationelle Formel $C_6 H_4 \begin{cases} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ SO_3 \end{cases} N$, so entsteht hieraus durch Anlagerung von 4 Atomen Wasserstoff die beschriebene neue Säure, die jedenfalls den Schwefel direct mit dem Kohlenstoff verbunden enthält. Diese Wasserstoffanlagerung ist nun vielleicht durch folgende Formel erklärt $C_6 H_4 \begin{cases} NH.NH_2 \\ SO_3H \end{cases}$, allein bestimmt ist das bis jetzt nicht zu entscheiden.

Strecker, welcher der Diazobenzolsulfosäure die Constitutionsformel $C_6 H_4 \begin{matrix} - N \equiv N \\ \diagdown \quad \diagup \\ SO_3 \end{matrix}$ [2]) giebt, schreibt für die daraus entstandene Säure dieselbe Formel, die oben angegeben wurde.

---

1) Organische Chemie von Kekulé III. Band 212.
2) Berliner Berichte 1871. 786.

Die aus den beiden Diazokörpern durch Einwirkung von saurem schwefligsaurem Kali erhaltenen Säuren sind also isomer, aber durch ihr ganzes Verhalten gegen Reagenzien und durch ihre Salze sehr bedeutend verschieden von einander.